

AD-A061 688

OKLAHOMA UNIV NORMAN DEPT OF CHEMISTRY
119 SN-MOESSBAUER-SPEKTREN VON FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN STANN--ETC(U)
AUG 78 W DU MONT, J L LEFFERTS, J J ZUCKERMAN N00014-77-C-0432

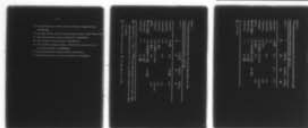
F/G 7/4

UNCLASSIFIED

TR-4

NL

| OF |
AD
A061688



END
DATE
FILMED
2--79
DDC

AD A061688

DDC FILE COPY

SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE (When Data Entered)

REPORT DOCUMENTATION PAGE

READ INSTRUCTIONS
BEFORE COMPLETING FORM

1. REPORT NUMBER 4 ✓	2. GOVT ACCESSION NO.	3. RECIPIENT'S CATALOG NUMBER E												
119 Sn Moessbauer spectra of functionally substituted stannylenes and their stannio-complexes with chrome, molybdenum, and tungsten-carbonyl acceptors		OD COVERED RT NUMBER												
7. AUTHOR(s) Wolf-Walther du Mont, J.L. Lefferts and J.J. Zuckerman		8. CONTRACT OR GRANT NUMBER(s) N00014-77-C-0432 ✓												
9. PERFORMING ORGANIZATION NAME AND ADDRESS University of Oklahoma Department of Chemistry Norman, Oklahoma 73019		10. PROGRAM ELEMENT, PROJECT, TASK AREA & WORK UNIT NUMBERS NR 053-636												
11. CONTROLLING OFFICE NAME AND ADDRESS Office of Naval Research Department of the Navy Arlington, Virginia 22217		12. REPORT DATE 15 August, 1978												
14. MONITORING AGENCY NAME & ADDRESS (if different from 11)		13. NUMBER OF PAGES 12												
<div style="text-align: center;"> <p>LEVEL</p> <p>#</p> </div>		15. SECURITY CLASS. (of this report) Unclassified												
		5a. DECLASSIFICATION/DOWNGRADING SCHEDULE												
16. DISTRIBUTION STATEMENT (of this report) Approved for Public Release, Distribution Unlimited														
17. DISTRIBUTION STATEMENT (of the abstract entered in Block 20, if different from Report) Prepared for Publication in the Journal of Organometallic Chemistry														
18. SUPPLEMENTARY NOTES														
19. KEY WORDS (Continue on reverse side if necessary and identify by block number)														
<table border="0"> <tr> <td>Stannylenes</td> <td>Chromium Carbonyls</td> <td>Tin(II) Phosphines</td> </tr> <tr> <td>Stannylene Complexes</td> <td>Molybdenum Carbonyls</td> <td>Tin(II) Arsines</td> </tr> <tr> <td>Transition Metal-Tin Complexes</td> <td>Tungsten Carbonyls</td> <td>Tin(II) Hydroxide</td> </tr> <tr> <td>Tin(II) Ligands</td> <td>Tin-119m Mössbauer Spectroscopy</td> <td></td> </tr> </table>			Stannylenes	Chromium Carbonyls	Tin(II) Phosphines	Stannylene Complexes	Molybdenum Carbonyls	Tin(II) Arsines	Transition Metal-Tin Complexes	Tungsten Carbonyls	Tin(II) Hydroxide	Tin(II) Ligands	Tin-119m Mössbauer Spectroscopy	
Stannylenes	Chromium Carbonyls	Tin(II) Phosphines												
Stannylene Complexes	Molybdenum Carbonyls	Tin(II) Arsines												
Transition Metal-Tin Complexes	Tungsten Carbonyls	Tin(II) Hydroxide												
Tin(II) Ligands	Tin-119m Mössbauer Spectroscopy													
20. ABSTRACT (Continue on reverse side if necessary and identify by block number)														
<p>119 Sn-Moessbauer data for a series of base-stabilized, intermolecularly associated tin(II) compounds with O-, Cl-, P- and As- atoms bonded to the tin are compared with isomer shifts (I.S.) and quadrupole splittings (Q.S.) of their stannio-complex derivatives with Cr, Mo and W carbonyls. Coordination by the tin lone pair gives rise to a decrease in I.S. of ca. 2.1 to 0.2 mm/s and an increase of the Q.S.. Q.S. values reflect the nature of the complexes (CO)₅M-Sn(Cl)E(t-Bu)₂ (M= Cr, W; E= P, As) which are bridged through the E(t-Bu)₂ groups.</p>														

DD FORM 1 JAN 73 1473

EDITION OF 1 NOV 65 IS OBSOLETE
S/N 0102-LF-014-6601

Unclassified
SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE (When Data Entered)

78 09 28 026

[The main body of the page contains a large rectangular area that is mostly blank or contains extremely faint, illegible text. There are some faint markings and shadows visible within this area, but no readable content.]

8821000

DOC FILE COPY

Contract/No 14-77-C-0432

TECHNICAL REPORT NO. 4

by

Wolf-Walther/du Mont, J. L./Lefferts and J. J./Zuckerman

in

(119 Sn Moessbauer Spectra of Functionally Substituted Stannylenes and Their Stannio-Complexes with Chrome, Molybdenum, and Tungsten-Carbonyl Acceptors).

University of Oklahoma
Department of Chemistry
Norman, OK 73019

15 August 15, 1978

12 14p

14 TR-4

Reproduction in whole or in part is permitted for
any purpose of the United States Government

Approved for Public Release; Distribution Unlimited.

78 09 28 026
403 980

LB

119 Sn-MÖSSBAUER-SPEKTREN VON FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN STANNYLENEN
UND IHREN STANNIO-KOMPLEXEN MIT CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-
CARBONYL-ACCEPTOREN

WOLF-WALTHER DU MONT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen
 Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12,
 Deutschland

J.L. LEFFERTS und J.J. ZUCKERMAN

Department of Chemistry, University of Oklahoma, Norman, OK
 73019, U.S.A.

(Eingegangen den)

Summary

^{119m}Sn-Mössbauer data for a series of base-stabilized, inter-
 molecularly associated tin(II) compounds with O-, Cl-, P- and As-
 atoms bonded to the tin are compared with isomer shifts (I.S.)
 and quadrupole splittings (Q.S.) of their stannio-complex
 derivatives with Cr, Mo and W Carbonyls. Coordination by the
 tin lone pair gives rise to a decrease in I.S. of ca. 2.1 ± 0.2
 mm/s and an increase of the Q.S.. Q.S. values reflect the nature
 of the complexes $(CO)_5M-Sn(Cl)E(t-Bu)_2$ (M= Cr, W; E= P, As)
 which are bridged through $\mu-E(t-Bu)_2$ groups.

Zusammenfassung

Die ^{119m}Sn-Mössbauer-Daten einer Reihe von basenstabilisierten
 bzw. intermolekular assoziierten Zinn(II)-Verbindungen mit O-,
 Cl-, P- und As- Substituenten am Zinn werden verglichen mit den
 Isomerieverschiebungen (I.S.) und Quadrupolaufspaltungen (Q.S.)
 ihrer Stannio-Komplexderivate mit Pentacarbonylchrom, -molybdän
 und -wolfram. Koordination über das Elektronenpaar am Zinn

AD	
RE	Section <input checked="" type="checkbox"/>
DE	Section <input type="checkbox"/>
IN	Section <input type="checkbox"/>
JA	
PR	
DI	ADDITIONALITY CODES
DI	SPECIAL
A	

führt zu erniedrigten I.S.-Werten von $\text{ca. } 2.1 \pm 0.2 \text{ mm/s}$ und zu vergrößerten Q.S.-Beträgen. Die Q.S. spiegeln die hochassozierte Natur der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M-Sn}(\text{Cl})\text{E}(\text{t-Bu})_2$ ($\text{M} = \text{Cr, W; E} = \text{P, As}$) wieder, die durch $\text{E}(\text{t-Bu})_2$ -Gruppen basenverbrückt sind.

Zahlreiche anorganische Zinn(II)-Verbindungen besitzen in festem Zustand Strukturen, die Hinweise liefern auf die stereochemische Aktivität des nichtbindenden Elektronenpaares am Zinn [1,2]. Der Einfluß der Inanspruchnahme dieses Elektronenpaares zur Komplexbildung mit Übergangsmetallacceptoren auf Struktur und Eigenschaften von hochassozierten Zinn(II)-Verbindungen wurde bis auf einige anscheinend noch basenhaltige Zinndihalogenidkomplexe noch nicht untersucht, basenfreie Stannio- (Stannylen-) Komplexe sind dagegen bekannt von Stannylenen, die selbst bereits unter Normalbedingungen in unpolaren Lösungsmitteln monomer existenzfähig sind. [3-7] Charakteristische Merkmale der ^{119}mSn -Mößbauerspektren dieser Stanniokomplexe sowie der von MARKS hergestellten basenhaltigen Dialkylzinn-ylidkomplexe mit $\text{B}(\text{t-Bu})_2\text{Sn-Liganden}$ [8] sind nahezu lagekonstante Isomerieverschiebungen ($2.1 \pm 0.1 \text{ mm/s}$, praktisch unabhängig von der Koordinationszahl am Zinn) und herausragend große Quadrupelaufspaltungen, die allerdings mit zunehmender Donorfähigkeit des Basenliganden am Zinn etwas kleiner werden.

In Tabelle I und II sind die Isomerieverschiebungen (I.S.) und Quadrupelaufspaltungen (Q.S.) einer Reihe von funktionell substituierten bzw. basenstabilisierten Stannylenen [9, 10] und ihren Pentacarbonylmetall-Stanniokomplexen $(\text{CO})_5\text{M-SnCl}_2\text{-B}$

(B= THF, $P(t-Bu)_3$) und $(CO)_5M-SnXY$ (X= Cl, Y= $P(t-Bu)_2$, Y= $As(t-Bu)_2$; X=Y= OH) den Daten einiger bekannten Stannio- bzw. Zinn-Ylid-Komplexe gegenübergestellt.

Isomerieverschiebungen (Tab. I) :

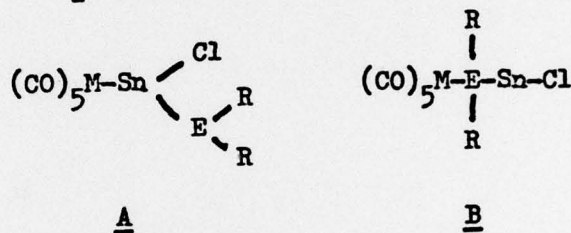
Sowohl phosphin-stabilisierte als auch phosphino- oder arsino-substituierte Zinn(II)-Halogenide weisen kleinere ^{119m}Sn -Mößbauer-I.S. auf als die zugrundeliegenden Zinndihalogenide. Dieser Effekt reflektiert die erniedrigte s-Elektronendichte am Kernort aufgrund der verstärkten Abschirmung des Zinnkerns bei zunehmender Besetzung der 5p-Niveaus (indirekter Einfluß). Der Vergleich mit den I.S. von ungeladenen Zinn(II)-Verbindungen verschiedener Koordinationszahlen [1,2] lehrt, daß zwar Aussagen über die Koordinationszahl am Zinn(II) aus den I.S. allein nicht sinnvoll sind [11], andererseits können für die Phosphino- und Arsinostannylene (Tab. I) Strukturen mit engem Sn-Sn-Kontakt (wie Sn=Sn in $\{[(Me_3Si)_2CH]_2Sn\}_2$ [5] oder Sn-Sn in Polystannanen) aufgrund der vorliegenden I.S.-Daten ausgeschlossen werden. Zinn der Koordinationszahl drei ohne Sn-Sn-Bindungen wurde bei dimerem $\{[(Me_3C)_2P]_2Sn\}_2$ durch ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR-Spektren bewiesen [12]. Da in den Schwingungsspektren der gemischten Stannylene $(t-Bu)_2E-Sn-X$ typische Valenzschwingungsbanden terminaler Zinn-Halogen-Einheiten auftreten, wird die Formulierung dieser assoziierten Verbindungen als Koordinationspolymere mit Phosphino- bzw. Arsino-Verbrückung wie in dimerem Bis-di-tert-butylphosphinostannylene ihren Eigenschaften am besten gerecht.

Aus der Untersuchung einer Anzahl von Addukten von Zinndihalogeniden mit verschiedenen Donormolekülen wurde abgeleitet,

daß eine Beziehung besteht zwischen der Donorfähigkeit der Basenliganden gegenüber Zinn(II) und den $^{119}\text{m}\text{Sn}$ -Isomerieverschiebungen der Addukte [13]. Danach ist die Stärke der Arsen-Verbrückung in Di-tert-butylarsino(chlor)-stannylen vergleichbar mit der Phosphorverbrückung in Di-tert-butylphosphinostannylenen. Dies steht im Einklang mit unserem experimentellen Befund, daß das Arsinostannylen auch bei seiner Synthese aus Triethylphosphin-dichlorstannylen selbst assoziiert, statt ein Phosphinaddukt $\text{Et}_3\text{P-Sn}(\text{Cl})\text{As}(\text{t-Bu})_2$ zu bilden [14].

Die Inanspruchnahme des Elektronenpaares am Zinn zur Koordination mit Pentacarbonylmetall(VI)-Acceptoren führt bei allen von uns untersuchten Zinn(II)-Verbindungen zu einer wesentlichen Verringerung der I.S. Diese betragen bei allen Stannio- und Zinnylid-Komplexen praktisch unabhängig von der Zahl und Art der Substituenten am Zinn etwa $2.1 \pm 0.2 \text{ mm/s}$, sind also der I.S. von $\alpha\text{-Zinn}$ sehr ähnlich. Die I.S.-Daten von Verbindungen mit Zinn-Übergangsmetall-Bindungen erlauben leider weder eine einfache Unterscheidung zwischen formal zwei- oder vierwertigem Zinn noch zwingende Aussagen über die Koordinationszahl am Zinn und die Natur des Übergangsmetalls [8, 15]. Die tatsächliche Abschirmung der Zinnkerne in diesen Verbindungen resultiert aus mehreren Teilleffekten wie s-Elektronenabzug (σ -Donor-Bindung, Umhybridisierung) und zunehmender p- und d-Niveau-Besetzung (π -Rückbindung). Gegenüber den Liganden stark erniedrigte Isomerieverschiebungen wurden auch bei Übergangsmetallkomplexen von Di(cyclopentadienyl)-zinn(II) und Zinn(II)-bis(1,3-diketonaten) gefunden [7, 16].

Die im Gegensatz zu den bei unseren Stannio- und Stannylkomplexen beobachteten Koordinationsverschiebungen nur geringen Verschiebungsänderungen bei Bildung der Übergangsmetallkomplexderivate von $\text{Di}[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{methyl}]\text{zinn(II)}$ ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Fall bereits der Stannyl-Ligand als Dimer mit Zinn-Zinn-Bindung vorliegt [15]. Im Fall der Phosphino- und Arsinostannyl-Komplexe erlauben die I.S. vernünftige Aussagen über die Koordinationsweise der Liganden $\text{R}_2\text{E}-\text{Sn}-\text{Cl}$. Die Koordination durch freie



Elektronenpaare am Phosphor oder Arsen sollte die $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Isomerieverschiebungen nicht wesentlich ändern, die Zinn-MB-Resonanzen wären im Bereich von "typischem Zinn(II)" (I.S. $> 2.5 \text{ mm/s}$) zu erwarten. Die Lage der Dublettsignale bei 2.1 mm/s beweist die Stannio-Komplexstruktur (A) der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})\text{E}(\text{t-Bu})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$); bei den Molybdänkomplexen zeigen zusätzliche kleinere Dublettsignale (I.S. $> 3 \text{ mm/s}$) die Gegenwart nachweisbarer Mengen der isomeren Phosphin- und Arsinkomplexe (B) an.

Quadrupolaufspaltungen (Tab. II):

Nicht-sphärische Verteilung der Valenzelektronen um den beobachteten Kern ist eine notwendige (aber oft nicht hinreichende) Voraussetzung für das Auftreten von auflösbaren Q.S. bei $^{119\text{m}}\text{Sn}$ - γ -Resonanzen. Basenstabilisierte und

funktionell substituierte Stannylene erfüllen diese Voraussetzung ebenso wie die meisten anderen Zinn(II)-Verbindungen. Geht man von Zinndichlorid aus, das in festem Zustand als Koordinationspolymer mit Chlorbrücken beschrieben werden kann [17] und ein kaum auflösbares Q.S. von 0.6 mm/s aufweist [18], so führt sowohl der Ersatz der Brücken-Chloratome durch Phosphino- oder Arsinogruppen als auch die Adduktbildung mit tertiären Phosphinen (unter Bildung monomerer Phosphor-Zinn-Ylide) zu vergrößerten Quadruplaufspaltungen von 1.4 bis 1.7 mm/s. Für die mehr symmetrischen Trichlorstannate(II) konnten DONALDSON u. Mitarb. auf Basis eines einfachen MO-Modells unter Berücksichtigung des positiven Vorzeichens der Quadrupolkopplungskonstanten eQV_{zz} zeigen, daß der Beitrag des nichtbindenden Elektronenpaars zum elektrischen Feldgradienten mit der I.S. korrelierbar ist [19] (empirisch: Steigende Q.S. bei sinkenden I.S. [13]).

Komplexbildung mit Übergangsmetallacceptoren führt bei Stannylene und Zinnyliden ebenso wie bei Trichlorstannant(II)-Anionen und Zinn(II)-bis(1,3-diketonaten) [15,16,20] zu weiter vergrößerten Q.S. Im Gegensatz zu den I.S. sind die Q.S.-Werte bemerkenswert sensitiv gegenüber Variationen der Substituenten am Zinn: So ist die Aufspaltung in den Tetrahydrofuran-dichlorstannio-Komplexen $M-SnCl_2-THF$ um etwa 1.6 mm/s kleiner als in dem früher untersuchten Tetrahydrofuran-di-tert-butylstannio-Komplex $M-Sn(t-Bu)_2-THF$ [8]. Substitution von Tetrahydrofuran durch stärkere Basen (Pyridin bzw. Tri-tert-butylphosphin) führt in beiden Fällen zu deutlich verringerten

Aufspaltungen. Insofern ist für eine gegebene Übergangsmetall-Stannylen-Einheit $M-SnX_2-B$ die Q.S. tatsächlich ein Maß für die Wechselwirkung zwischen komplexgebundenem Zinn(II) und der Base B. Es muß auch noch in Betracht gezogen werden, daß die besonders großen Q.S.-Beträge der $M-Sn(t-Bu)_2-B$ Komplexe die erhebliche Abweichung der Ligandenanordnung um das Zinnatom von der Tetraedergeometrie widerspiegeln, während von Chlorostannylen-Komplexen noch keine Strukturdaten bekannt sind. [21].

Die Q.S. der basenfreien Stannylenkomplexe vom Typ $(CO)_5MSn(Cl)ER_2$ sind sehr ähnlich dem Wert von $(CO)_5W-SnCl_2-P(t-Bu)_3$ (2.1 mm/s), für das die Koordinationszahl 4 am Zinn durch ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren ($^1J(^{119}Sn^{31}P)$ - Dublett im Zinn-NMR) bewiesen wurde [22]. Offenbar handelt es sich bei den Stannylenkomplexen mit Phosphino- und Arsino-Substituenten am Zinn um einen neuen Typ von Verbindungen zwischen Zinn(II) und Übergangsmetallacceptoren, nämlich um basen-verbrückte Stannylenkomplexe (Stannio-Komplexe). Die Basenverbrückung liefert anscheinend einen wichtigeren Beitrag zu Stabilisierung der Komplexe vom Typ $(CO)_5M-Sn(Cl)ER_2$ als die bei Carbenkomplexen beobachtete "interne Stabilisierung", die bei unseren Verbindungen P-Sn- π -Bindungsverstärkungen implizieren würde. Die Q.S. der Komplexe können ein gewisses Maß für die Stärke der intermolekularen Basenverbrückung darstellen: Die P-Sn- bzw. As-Sn-Assoziation in den Komplexen $(CO)_5M-Sn(Cl)ER_2$ (Q.S. = 2.06 bis 2.37 mm/s) ist stärker als die O-Sn Assoziation in den Komplexderivaten von Zinn(II)hydroxid (Q.S. = 2.72 - 2.76 mm/s). Letztere sind z.B. im Gegensatz zu den $\mu-PR_2$ - und

μ -AsR₂-verbrückten Stanniokomplexen im Donorsolvens THF löslich.

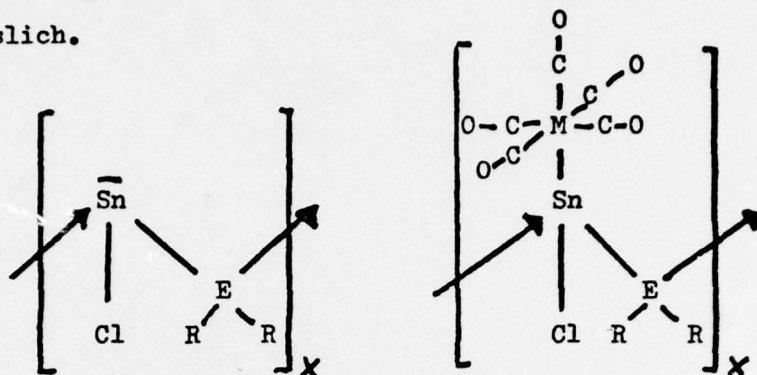


Abb.: Strukturvorschlag für Di-tert-butylelement(chlor)stannylene und -stanniokomplexe

Eine mehr quantitative Diskussion unserer Beobachtungen setzt die Kenntnis der Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstanten, der Temperaturabhängigkeit des γ -Resonanzeffekts und - am besten - der Kristall- und Molekülstrukturen einiger der hier vorgestellten Modellverbindungen voraus. Diese Untersuchungen sind vorgesehen.

Experimentelles

Die funktionell substituierten Stannylene und ihre Komplexderivate wurden aus Zinndichlorid bzw. $(\text{CO})_5\text{M-SnCl}_2\text{-THF}$ [3, 23] durch Substitutionsreaktionen mit Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin bzw. -arsin hergestellt [9, 14, 23]. Die Komplexe mit $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Liganden wurden entsprechend durch Cl/OH Austausch mit Triphenylzinnhydroxid aus den entsprechenden $\text{M-SnCl}_2\text{-THF}$ Komplexen hergestellt [24], korrekte Analysendaten liegen vor.

Dank

Unsere Arbeit wurde unterstützt durch das U.S. Office of Naval Research (J.J.Z.) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft

Oklahoma / Techn. Universität Berlin (Prof.Dr. H.Schumann).

Literatur

- 1 P.G. Harrison, Coord.Chem.Rev. 20(1976) 1.
- 2 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, Progr.Inorg.Chem. 24(1978)251.
- 3 D. Uhlig, H. Behrens, und E. Lindner, Z.Anorg.Allg.Chem.401(1973)233.
H. Behrens, M. Moll und E.Sixtus, Z. Naturf. 32 B(1977) 1105.
- 4 A.B. Cornwell und P.G. Harrison, J.Chem.Soc., Dalton Trans (1976)1054.
- 5 J.D. Cotton, P.J. Davidson, und M.F. Lappert, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1976)2275.
- 6 M.F. Lappert und P.P. Power, in "Organotin Compounds: New Chemistry and Applications", Hrsg. J.J. Zuckerman, Adv.Chem.Ser. Nr. 157, Am.Chem.Soc., Washington, DC, (1976) 70.
- 7 A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, J.Organomet.Chem. 108(1976) 47.
- 8 G.W. Grynkewich, B.Y.K. Ho, T.J. Marks, D.L. Tomaja und J.J.Zuckerman, Inorg.Chem. 12 (1973)2522.
- 9 W.-W. du Mont und B. Neudert, Z.Anorg.Allg.Chem. 436(1977)270.
- 10 W.-W. du Mont und B. Neudert, Z.Anorg.Allg.Chem., im Druck
- 11 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, Inorg.Chim.Acta 21(1977) L3.
- 12 W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, Angew.Chem. 89(1977) 832; Angew. Chem.Int.Ed.Engl. 16(1977) 792.
- 13 J.D. Donaldson und D.G. Nicholson, J.Chem.Soc. (A) (1970) 145.
- 14 W.-W. du Mont, Inorg.Chim.Acta 29(1978) L195.
- 15 J.D. Cotton, P.J. Davidson, M.F. Lappert, J.D. Donaldson, und J. Silver, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1976) 2286.
- 16 P.G. Harrison und A.B. Cornwell, J.Chem.Soc. Dalton Trans.(1975)1486.
- 17 J.M. van den Berg, Acta Crystallogr. 14(1961) 1002.
- 18 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, J.Organomet.Chem.39(1972)C52.

- 19 J.D. Donaldson, D.C. Puxley und M.J. Tricker, J.Inorg.Nucl.Chem.
37(1975) 655.
- 20 M.J. Mays und P.L. Sears, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1974) 2254, zit.Lit.
- 21 M.D. Brice und F.A. Cotton, J.Am.Chem.Soc. 95(1973)4529.
- 22 W.-W. du Mont, J.Organomet.Chem. 153(1978) C11.
- 23 W.-W. du Mont, J.Organomet.Chem. 131(1977) C37; W.-W. du Mont und
B. Neudert, Chem.Ber. 111(1978)2267.
- 24 W.-W. du Mont und B. Neudert, Veröff. in Vorbereit.
- 25 W.D. Honnick und J.J. Zuckerman, Inorg.Chem. 15(1976)3034.

TABELLE I

$^{119}\text{m}\text{Sn}$ -WÖSSBAUER-ISOMERIEVERSCHIEBUNGEN VON ZINN(II)-VERBINDUNGEN UND IHREN
PENTACARBONYLMETALL(VI)-KOMPLEXDERIVATEN (mm/s) [a]

Ligand L:	L	L-Cr(CO) ₅	L-Mo(CO) ₅	L-W(CO) ₅
	δ	δ	δ	δ
$t\text{-Bu}_2\text{P-Sn-Cl}$	2.96 [9]	2.32	2.28 [b]	2.16
$t\text{-Bu}_2\text{P-Sn-Br}$	3.08			
$t\text{-Bu}_2\text{As-Sn-Cl}$	3.03	2.26		2.11
$t\text{-Bu}_3\text{P-SnCl}_2$	3.20 [10]			2.05
$(\text{THF})_n\text{SnCl}_2$	3.34 (n=2) [13]	2.19 (n=1)		2.16 (n=1)
$\text{Sn}(\text{OH})_2$	2.78 [25]	1.95		1.98
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn}$	2.16 (dimer [15])	2.21 [15]	2.15 [15]	
$\text{THF-Sn}(t\text{-Bu})_2$	—	2.11 [8]		
$\text{py-Sn}(t\text{-Bu})_2$	—	2.01 [8]		

[a] Aufgenommen bei 77 K gegen $\text{Ca}^{119}\text{m}\text{SnO}_3$ (New England Nuclear Corp.) an einem RANGER Engineering Mößbauer Spektrometer. Die I.S. (± 0.02 mm/s) beziehen sich auf CaSnO_3 als Standard

[b] Weiteres schwaches Dublettsignal $\delta = 3.5$ mm/s, $\Delta = \underline{\text{ca.}} 1.9$ mm/s

TABELLE II:

^{119}Sn -MÖSSBAUER-QUADROPOLAUFSPALTUNGEN VON ZINN(II)-VERBINDUNGEN UND IHREN
PENTACARBONYLMETALL(VI)-KOMPLEXDERIVATEN $[\alpha]$ (mm/s)

Ligand L:	L	L-Cr(CO) ₅	L-Mo(CO) ₅	L-W(CO) ₅
t-Bu ₂ P-Sn-Cl	1.68 [9]	2.12	2.17	2.17
t-Bu ₂ P-Sn-Br	1.61			
t-Bu ₂ As-Sn-Cl	1.69	2.06		2.37
t-Bu ₃ P-SnCl ₂	1.43 [10]			2.07
(THF) _n SnCl ₂	1.68 (n=2) [13]	2.69 (n=1)		2.85 (n=1)
Sn(OH) ₂	2.20 [25]	2.72		2.76
[(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ Sn	2.31 (dimer [15])	4.43 [15]	4.57 [15]	
THF-Sn(t-Bu) ₂	---	4.41 [8]		
py-Sn(t-Bu) ₂	---	3.44 [8]		

$[\alpha] \pm 0.04 \text{ mm/s}$